

MANUFACTURE OF ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Publication number: JP11135258 (A)

Publication date: 1999-05-21

Inventor(s): OKADA OSAMU

Applicant(s): CASIO COMPUTER CO LTD

Classification:

- international: G02F1/1335; G02F1/13357; H01L51/50; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; G02F1/13; H01L51/50; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; (IPC 1-7): H05B33/10; G02F1/1335; H05B33/22

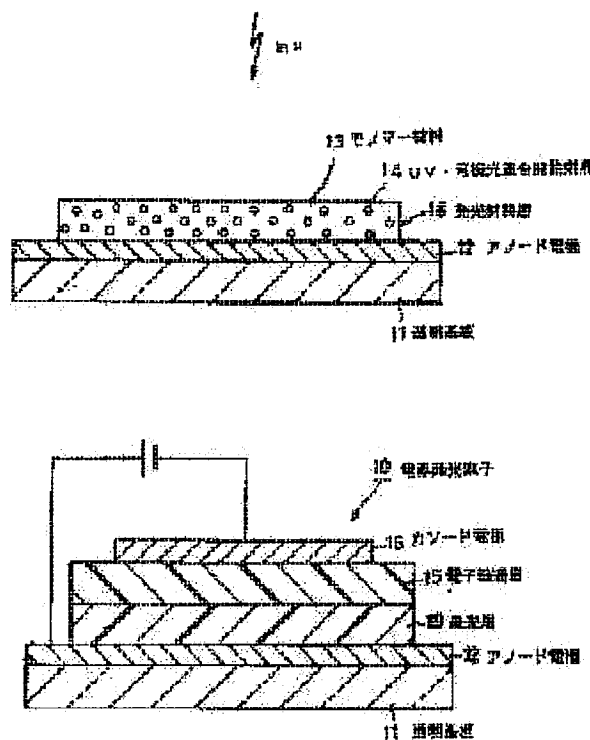
- European:

Application number: JP19970309490 19971027

Priority number(s): JP19970309490 19971027

Abstract of JP 11135258 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To establish a method of manufacturing an electroluminescent element having a long lifetime which is equipped with an organic EL (electroluminescence) light emission layer formed through the evaporation process and having a high degree of polymerization, a high glass transition point, and a high heat resistance. **SOLUTION:** Film formation of a light emitting material layer 18 is made through a co-evaporation process of a monomer material 13 consisting of α -olefin base monomers and a UV/visible ray polymerization initiator 14 onto an anode electrode 12 provided on a transparent board 11, and light emission layer 19 functioning also as a positive hole transporting bed is formed through a polymerization process consisting of irradiating the obtained light emitting material layer 18 with ultraviolet rays or visible rays, and an electron transporting bed 15 and cathode electrode 16 are formed on this light emission layer 19. This procedure produces an organic EL light emission layer having a high degree of polymerization, a high glass transition point, and a high heat resistance. Thus a long life EL element can be obtained through the evaporation process.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-135258

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 5 B 33/10

G 0 2 F 1/1335

H 0 5 B 33/22

識別記号

5 3 0

F I

H 0 5 B 33/10

G 0 2 F 1/1335

H 0 5 B 33/22

5 3 0

B

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-309490

(22) 出願日

平成9年(1997)10月27日

(71) 出願人 000001443

カシオ計算機株式会社

東京都渋谷区本町1丁目6番2号

(72) 発明者 岡田 修

東京都八王子市石川町2951番地の5 カシ
オ計算機株式会社八王子研究所内

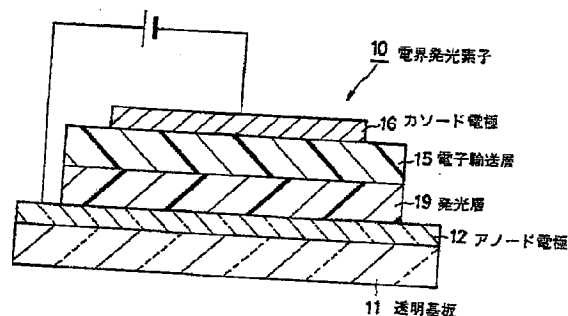
(74) 代理人 弁理士 杉村 次郎

(54) 【発明の名称】 電界発光素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 蒸着法により形成された、高重合度で高ガラス転移点を持つ耐熱性の高い有機EL発光層を備えた、長寿命な電界発光素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 透明基板11上のアノード電極12の上に、 α -オレフィン系単量体からなるモノマー材料13とUV・可視光重合開始剤14とを共蒸着させた発光材料層18を成膜し、この発光材料層18に紫外光または可視光を照射することで重合してなる、正孔輸送層としての機能を兼ねる発光層19を形成し、この発光層19の上に、電子輸送層15、カソード電極16を形成する。このような構成により、蒸着法により形成された、高重合度で高ガラス転移点を持つ耐熱性の高い有機EL発光層を得ることができる。これにより、寿命の長い電界発光素子を得ることができる。



(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に電荷注入電極を形成する工程

と、
有機電荷輸送材料層を構成する単量体とUV・可視光重合開始剤とを共蒸着させる工程と、
前記単量体とUV・可視光重合開始剤とに紫外光または可視光を照射して単量体を重合させる工程と、
を備えることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項2】 前記有機電荷輸送材料層の前記単量体は、 α -オレフィン系単量体を有することを特徴とする請求項1記載の電界発光素子の製造方法。

【請求項3】 基板上に電荷注入電極を形成する工程と、
有機電荷輸送材料層を構成する単量体層を蒸着により成膜する工程と、
UV・可視光重合開始剤層を蒸着させる工程と、
前記UV・可視光重合開始剤層の蒸着中または蒸着後に紫外光または可視光を照射して前記単量体を重合させる工程と、
を備えることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項4】 前記有機電荷輸送材料層の前記単量体は、 α -オレフィン系単量体を有することを特徴とする請求項3記載の電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、電界発光素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電界発光素子として有機EL（エレクトロルミネッセンス）材料を用いた有機EL素子が、自己発光による視認性が高く、固体素子であるため耐衝撃性に優れ、直流低電圧駆動素子を実現するものとして注目を集めている。この有機EL素子は、無機薄膜素子（有機分散型無機EL素子）、例えば $ZnS:Mn$ 系の無機薄膜素子に比較して長期保存信頼性（寿命）が低いなど、実用化を阻む要因を有していたため、最近では有機薄膜層を2層、3層または、それ以上の多層化、複合化して蒸着することにより、発光効率を含めて長期保存信頼性の改善がなされている。これにより、2層型構造（正孔輸送層と発光層）の開発と、さらにその発光層に蛍光色素をドーピングすることにより、発光効率が改善され、素子駆動時の半減寿命も1万時間を越える報告がなされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、有機EL材料の多くは、蒸着を行った場合に、蒸着物の重合度が低く、熱特性、特にガラス転移点（ T_g ）が100℃以下であるため、耐熱信頼性に欠けるという不都合があった。一方、蒸着法でなく塗布法を行った場合は、ガラス転移点に起因する不都合は解消するものの、水分や

イオン性不純物などのコンタミネーションの汚染が問題となり、良好な特性を持つ電界発光素子を得ることができないという問題があった。

【0004】 この発明が解決しようとする課題は、蒸着法を用いて高重合度の有機薄膜が形成でき、耐熱性が高い長寿命な電界発光素子を得るにはどのような手段を講じればよいかという点にある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 請求項1記載の発明は、電界発光素子の製造方法であって、基板上に電荷注入電極を形成する工程と、有機電荷輸送材料層を構成する単量体とUV・可視光重合開始剤とを共蒸着させる工程と、前記単量体とUV・可視光重合開始剤とに紫外光または可視光を照射して単量体を重合させる工程と、を備えることを特徴としている。

【0006】 請求項1記載の発明では、有機電荷輸送材料層をUV・可視光重合開始剤と共に、共重合するため、有機電荷輸送材料層を構成する単量体を蒸着により形成し、この単量体を紫外光及び可視光で重合させることが可能となる。このため、塗布法を用いず有機電荷輸送材料層を形成することが可能となり、有機電荷輸送材料層が不純物により汚染されるのを抑制することができ有機電荷輸送材料層を重合してなる有機電荷輸送層の耐熱性を向上することができる。また、不純物による汚染を抑制できるため、ダークスポットの発生を抑え、高湿環境下でも長期保存性、連続駆動半減寿命を向上することが可能になる。

【0007】 請求項3記載の発明は、基板上に電荷注入電極を形成する工程と、有機電荷輸送材料層を構成する単量体層を蒸着により成膜する工程と、UV・可視光重合開始剤層を蒸着させる工程と、前記UV・可視光重合開始剤層の蒸着中または蒸着後に紫外光または可視光を照射して前記単量体を重合させる工程と、を備えることを特徴としている。

【0008】 請求項3記載の発明では、UV・可視光重合開始剤層に紫外光または可視光を照射することにより、単量体を重合させることができると共に、有機電荷輸送材料層が紫外光または可視光によるダメージを受けるのを抑制することができる。また、UV・可視光重合開始層を有機電荷輸送材料層とは別の層として形成するため、有機電荷輸送材料とUV・可視光重合開始材料との適性な比のコントロールが容易になり、最適な重合度の電界発光素子を形成することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明に係る電界発光素子の製造方法の詳細を図面に示す実施形態に基づいて説明する。

（実施形態1） 図1及び図2は、本発明に係る電界発光素子の製造方法に関する実施形態1を示す断面図である。同図中10は電界発光素子であり、透明基板11上

に、順次、アノード電極12、発光層19、電子輸送層15、カソード電極16が積層されて形成されている。以下に、本実施形態の電界発光素子10の製造方法を説明する。

【0010】まず、例えば、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトンなどのプラスチックや、ガラスなどの透明な材料でなる透明基板11を用意する。この透明基板11上に、Al、Au、Ag、Ni、ZnV、In、Snなどの単体、又はITOのようなこれらの化合物、金属フィラーが含まれる導電性接着剤などでなるアノード電極12を、スパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法などによって形成する。このようにアノード電極12は、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着によって形成するのが好ましいが、この他、スピニングコート、グラビアコート、ナイフコートなどの印刷、スクリーン印刷、フレキシ印刷などで形成してもよい。なお、アノード電極12の可視光透過率は、80%以上が望ましい。

【0011】次に、紫外光及び可視光が実質的に照射されていないチャンバ内において、アノード電極12の上に、 α -オレフィン系単量体（好ましくはビニルカルバゾール）またはこれに正孔輸送材料を混在したモノマー材料13及び紫外光または可視光が入射されることによりモノマー或いはオリゴマーの重合を開始させるUV・可視光重合開始剤（好ましくは、カンファーキノン、ベンジル、ベンゾキノン、フェナントキノン、フェナトレンキノン）14を共蒸着させて発光材料層18を形成する。発光材料層18に紫外光または可視光を照射して重合させ、正孔輸送層としての機能を兼ねる発光層19を形成する。この発光層19の膜厚は、10nm～1000nm（好ましくは100nm～700nm）にする。

【0012】その後、発光層19の上に、金属と有機配位子から形成される金属錯体化合物、好ましくは、Alq3、Znq2、Bebq2、Zn-BTZ（q：8-ヒドロキシキノリン、bq：10-ヒドロキシベンゾキノリン、BTZ：2-(8-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール）、ペリレン誘導体などを10nm～1000nm（好ましくは、100nm～700nm）の膜厚に蒸着して電子輸送層15を成膜する。

【0013】最後に、電子輸送層15の上に、仕事関数値の低い金属、好ましくはMg、Sn、In、Al、Ag、Liの単体または合金でなるカソード電極16を例えばスパッタリング法を用いて形成する。

【0014】このようにして作成された電界発光素子10は、発光層19を塗布法でなく、蒸着法で形成することができるため、水分、イオン性不純物、ゴミなどの汚染が極めて少なく、また、紫外光及び可視光を照射することにより重合度を高めることができるため、耐熱性が高い発光層19とすることができる。また、このように

不純物の混入が抑えられるため、ダークスポットが生じるのを抑制することができる。このため、高温環境下でも長期保存性、連続駆動半減寿命を向上することができる。また、通常のポリマー系材料による薄膜形成は、湿式コーティングでなされるため、難溶性の色素を分散させることは困難であったが、本実施形態のように蒸着重合を行わせることで難溶性色素の共蒸着が可能となる。

【0015】（実施形態2）図3及び図4は、本発明に係る電界発光素子の製造方法に関する実施形態2を示す断面図である。本実施形態では、モノマー材料層20上にUV・可視光重合開始剤層17を形成するものである。本実施形態における他の構成及び製造方法は、上記した実施形態1と同様である。

【0016】紫外光及び可視光が実質的に照射されていないチャンバ内において、透明基板11上に成膜されたアノード電極12上に、モノマー材料層20を形成する。モノマー材料層20は、 α -オレフィン系単量体（好ましくはビニルカルバゾール）またはこれに正孔輸送材料を共蒸着して形成されている。このモノマー材料層20の上には、紫外光または可視光が入射されることによりモノマー或いはオリゴマーの重合を開始させるUV・可視光重合開始剤（ジケトン系反応開始剤、好ましくは、カンファーキノン、ベンジル、ベンゾキノン、フェナントキノン、フェナトレンキノン）が蒸着され、蒸着中もしくは蒸着後に紫外光または可視光を透明基板11と反対側から照射することで、モノマー材料層20中での重合を開始させて重合度の高い発光層21を形成する。なお、モノマー材料層20とUV・可視光重合開始剤層17との膜厚の和が、10nm～1000nm（好ましくは、100nm～700nm）になるように設定されている。

【0017】本実施形態では、モノマー材料層20とUV・可視光重合開始剤層17とを積層することで、上記した実施形態1のような共分散系と比べて、濃度コントロールが簡単になるという利点がある。また、モノマー材料層20と紫外光または可視光を照射する光源との間にUV・可視光重合開始剤層17が存在するため、紫外光がUV・可視光重合開始剤層17に吸収されるので、紫外光によるモノマー材料層20へのダメージを軽減し、重合度が安定した正孔輸送機能を有する発光層21を形成することができる。このため、高温環境下でも長期保存性、連続駆動半減寿命を向上させることができる。

【0018】以上、本実施形態について説明したが、UV・可視光重合開始剤層17の作用により重合が開始される被開始層としてはモノマーに限定されるものではなく、オリゴマーでもよく、発光層以外に例えば有機電子注入層、有機正孔注入層など各種の有機層に適用することが可能である。

【0019】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、この発

明によれば、蒸着法を用いた高重合度で高ガラス転移点を持つ、耐熱性の高い有機電荷輸送層を形成することができる。このため、長寿命な電界発光素子を得るという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電界発光素子の製造方法に関する実施形態1を示す断面図。

【図2】図1により製造された電界発光素子を示す断面図。

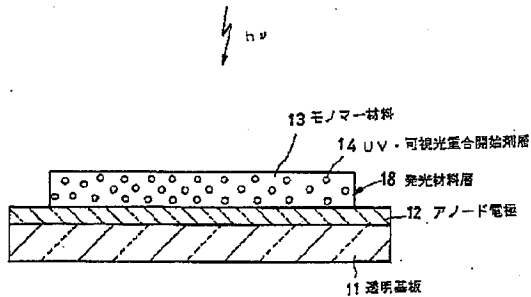
【図3】本発明に係る電界発光素子の製造方法に関する実施形態2を示す断面図。

【図4】図3により製造された電界発光素子を示す断面図。

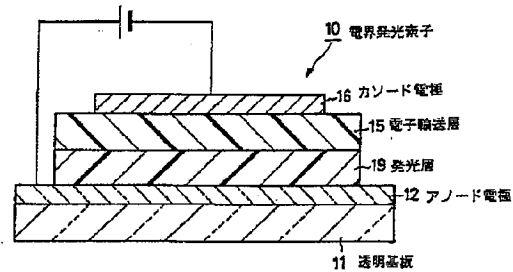
* 【符号の説明】

- 10 電界発光素子
- 11 透明基板
- 12 アノード電極
- 13 モノマー材料
- 14 UV・可視光重合開始剤層
- 15 電子輸送層
- 16 カソード電極
- 17 UV・可視光重合開始剤層
- 18 発光材料層
- 19 発光層
- 20 モノマー材料層
- 21 発光層

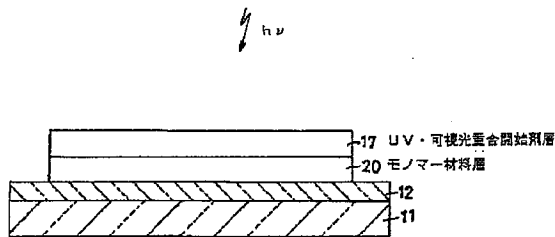
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

